

**Selective Hydrogenation Catalyst for  
Selectively Hydrogenating Acetylenic Compounds**

This invention relates to a selective hydrogenation catalyst system and a process for its preparation. The catalyst system of the invention comprises a supporter, a Pd-containing main-catalyst component, and a Bi-containing cocatalyst component. The catalyst system of the invention is prepared by impregnating the supporter simultaneously or separately with Pd-containing solution, Bi-containing solution or more other cocatalyst solutions, and then drying and calcining. The activity and selectivity of the catalyst system of the invention, in selective hydrogenation of acetylenic compounds in hydrocarbon feeds, are significantly improved, while the green oil formation and carbon deposit on the catalyst are reduced, and the service life is increased and production costs is decreased.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/44

B01J 23/644 B01J 23/72

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99109341.0

[43] 公开日 2001 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1279126A

[22] 申请日 1999.6.25 [21] 申请号 99109341.0

[71] 申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工集团公司北京化工研究院

[72] 发明人 戴伟 朱警 李贺龙 郭彦来

穆玮 彭晖 陈新

[74] 专利代理机构 北京思创专利事务所

代理人 韦庆文

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 炔烃选择加氢催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种炔烃选择加氢催化剂及其制备方法。本发明的催化剂包括载体,主催化剂钨,助催化剂铋。本发明的催化剂是通过用含钨溶液,含铋溶液或和其它助催化剂共浸或分步浸渍载体,经干燥、煅烧后制得。本发明催化剂在炔烃选择加氢反应中明显地提高了原催化剂的活性和选择性,降低了绿油的生产量,减少了催化剂上的积碳量,提高了催化剂的使用寿命,降低了生产成本。

ISSN 1000-8427-4

# 权利要求书

1. 一种炔烃选择加氢催化剂, 它包括载体, 主催化剂钯, 助催化剂铋, 其中:

载体选自硅藻土、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其形状选自粒状、球形、片状或者条状, 其比表面为  $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ;

主催化剂钯以重量比 (以下的百分数皆为重量比) 计为  $0.001\sim 1\%$ ;

助催化剂铋以铋/钯重量比计为  $0.01\sim 50$ ;

其余为载体。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 主催化剂钯为  $0.008\sim 0.3\%$ 。

3. 如权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 主催化剂钯为  $0.01\sim 0.05\%$ 。

4. 如权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钯重量比计为  $0.1\sim 10$ 。

5. 如权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钯重量比计为  $1\sim 6$ 。

6. 如权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 载体选自  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$ , 其形状为条状或球状、比表面为  $5\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 如权利要求 1~6 之一所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂还包括选自银、铜、锌、钾、镁、钙 中的至少一种。

8. 如权利要求 7 所述的催化剂, 其特征在于: 所述的助催化剂银的含量为  $0.001\sim 10\%$ 。

9. 如权利要求 7 所述的催化剂, 其特征在于: 所述的助催化剂银的含量为  $0.01\sim 2\%$ 。

10. 如权利要求 1~6 之一、8 或 9 所述的催化剂的制备方法, 其特征在于催化剂是通过用含钯溶液, 含助催化剂成分的溶液共浸或分步浸渍载体, 在  $100\sim 300^\circ\text{C}$  经  $5\sim 24$  小时干燥后, 最后在  $350\sim 650^\circ\text{C}$  煅烧  $4\sim 20$  小时制得; 所述

15.05.2017  
的含钡溶液选自氯化钡、硝酸钡、醋酸钡的盐溶液；含铋溶液选自硝酸铋、氯化铋的盐溶液。

## 炔烃选择加氢催化剂

本发明涉及一种炔烃选择加氢催化剂及其制备方法。更具体地说是一种含有 IB、VA 金属的钯系选择加氢催化剂及其制备方法。

在乙烯—乙烷馏份中含有 0.3~3 % 的乙炔，这种乙炔杂质是聚乙烯催化剂的毒物，影响乙烯聚合反应正常进行。为了避免出现上述催化剂中毒现象发生，通常采用催化选择加氢的方法使乙烯—乙烷馏份中的乙炔转化为乙烯。但是，在选择加氢除乙炔反应中，吸附在催化剂表面上的乙炔很易通过加氢二聚反应生成 1, 3-丁二烯等不饱和  $C_4$  烃，而这些 1, 3-丁二烯等不饱和  $C_4$  烃会再与乙炔或乙烯或其它不饱和烃继续反应，生成  $C_6$ - $C_{24}$  的高聚物，这种  $C_6$ - $C_{24}$  的高聚物俗称绿油，在反应过程中它难免会粘附在炔烃选择加氢催化剂上。绿油粘附在炔烃选择加氢催化剂上会导致催化剂的加氢活性和选择性逐渐下降，缩短使用周期，致使催化剂频繁再生，影响催化剂的使用寿命，从而导致了生产成本的提高。

在现有技术中，就载体而言，用于乙炔选择加氢的催化剂大多数是以氧化铝为载体的钯催化剂。也有以  $TiO_2$  为载体的钯催化剂，见 US4839329；以  $SiO_2$  为载体的钯-锌催化剂，见 DE2156544；以  $CaCO_3$  为载体的钯-铅催化剂；以及载于含碱金属和/或碱土金属的堇青石蜂窝状载体上的钯催化剂，见 CN1176291A。

就催化剂的活性组分而言，现有技术还包括添加助催化剂的钯催化剂，US 4,404,124 公开的助催化剂为银；EP892252 公开的助催化剂为金；DE1284403 和 US 4,577,047 公开的助催化剂为铬；US 3,912,789 公开的助催化剂为铜；US 3,900,526 公开的助催化剂为铁；US 3,489,809 公开的助催化剂为铈；US 3,325,556 公开的助催化剂为锂；CN 1151908A 公开的助催化剂为钾。此外公开的助催化剂还有铅或者锌等。

上述的这些助催化剂中，有的虽然可以提高钯催化剂的活性，但却以牺牲了钯催化剂的选择性为代价；有的尽管可以提高钯催化剂的选择性，或可以减少绿油生成量，但却明显地降低了钯催化剂的活性。因此，目前只有钯-银催化剂在工业上应用较广泛，但是它在催化剂的活性、选择性方面仍然不尽如人

意。

本发明的第一个目的就是为了克服上述现有技术的缺点，提供一种在炔烃选择加氢反应中使得乙烯具有高选择性和高加氢活性的催化剂，同时降低绿油生成量，使得催化剂的使用寿命延长，生产成本降低。

本发明的另一个目的是提供了制备本发明催化剂的方法。

本发明的炔烃选择加氢催化剂包括载体，主催化剂钯，助催化剂铋，，其中：

载体选自硅藻土、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其形状选自粒状、球形、片状或者条状，其比表面为  $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ；

主催化剂钯以重量比（以下的百分数皆为重量比）计为  $0.001\sim 1\%$ ，；

助催化剂铋以铋/钯重量比计为  $0.01\sim 50$ ；

其余为载体。

其中：载体优选  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$ ，其形状优选条状或球状、其比表面优选  $5\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选  $5\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 。主催化剂钯优选为  $0.008\sim 0.3\%$ ，更优选为  $0.01\sim 0.05\%$ 。助催化剂铋以铋/钯重量比计优选为  $0.1\sim 10$ ，更优选为  $1\sim 6$ 。

本发明的助催化剂还可以包括选自银、铜、锌、钾、镁、钙 中的至少一种。在实施本发明时，可将助催化剂铋加在已经含有上述助催化剂组分钯催化剂上，因此在本发明的炔烃选择加氢的反应中可以同时提高这些已经含有上述助催化剂组分的催化剂的活性和选择性，降低绿油生成量，从而延长催化剂的运转周期。

在选用上述可选择助催化剂组分中的银时，银的含量为  $0.001\sim 10\%$ ，优选为  $0.01\sim 2\%$ 。

本发明的催化剂的制备方法是通过用含钯溶液，含助催化剂成分的溶液共浸或分步浸渍载体，在  $100\sim 300^\circ\text{C}$  经  $5\sim 24$  小时干燥后，最后在  $350\sim 650^\circ\text{C}$  煅烧  $4\sim 20$  小时煅烧制得；所述的含钯溶液选自氯化钯、硝酸钯、醋酸钯的盐溶液；含铋溶液选自硝酸铋、氯化铋的盐溶液。

在具体实施中，本发明的炔烃选择加氢催化剂载体可以是硅藻土、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、硅藻土等，但优选 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。载体形状可为粒状、球形、片状，挤出条形均可，但优选挤出物。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比面可以是 0.1~200m<sup>2</sup>/g，较好在 5~120m<sup>2</sup>/g，优选在 70m<sup>2</sup>/g 以下。所用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备途径对本发明催化剂的性质没有什么影响。如碳化法、硝酸法等方法均可。本发明的炔烃选择加氢催化剂以载体催化剂为基础计，包含 0.001~1%的钯以及 0.001~10%的 IB 族助催化剂金属和一种 VA 族助催化剂金属。IB 族助催化剂金属优选银和铜，VA 族优选铋在采用分步浸渍方法时，可按下列步骤操作：

第一步用含钯溶液浸渍载体，用载体所能吸收的最大量的溶液进行浸渍是有利的，所用的含钯溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有 0.001~1%的金属钯。本专业人员很容易确定适当的混合比。采用含钯溶液可以是氯化钯、硝酸钯、醋酸钯的盐溶液。在用钯盐溶液浸渍后，在 100~300℃干燥 5~24 小时。干燥后的含钯载体可以用铋溶液浸渍，也可以用银溶液浸渍后再用铋溶液浸渍。优选干燥后载体能完全吸收的最大溶液量进行浸渍。

用银溶液浸渍时，含银溶液选用硝酸银、高氯酸银进行配制。所用的含银溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有 0.001~10%的金属银。本专业人员很容易确定适当的混合比。浸渍了银盐溶液含钯载体在 100~300℃干燥 5~24 小时；干燥后的载体再用铋溶液浸渍，优选干燥后载体能完全吸收的最大溶剂量进行浸渍。

含铋溶液选用硝酸铋、氯化铋进行配制。所用的含铋溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有以铋以铋/钯比计为 0.01~50，优选 0.1~10，最佳为 1~6 的金属铋。本专业人员很容易确定适当的混合比。浸渍铋盐溶液后。在 100~300℃干燥 5~24 小时；在 350~650℃煅烧 4~20 小时。本专业人员很容易确定适当的干燥和煅烧条件。

本发明的炔烃选择加氢催化剂由于在含钯的催化剂中加入 VA 金属铋作为助催化剂后，在炔烃选择加氢反应中明显地提高了原催化剂的活性和选择性，降低了绿油的生成量，减少了长时期反应后催化剂上的积碳量，从而延长了催化剂的使用周期，提高了催化剂的使用寿命，降低了生产成本。

## 实施例和对比例

### 对比例 1

按照本说明书前面所公开的方法和其中的操作条件，将直径 2.5~4.5mm 的

氧化铝球用硝酸钯溶液浸渍，经干燥，煅烧后制得组成为 0.03%钯/氧化铝催化剂，将此催化剂浸渍在硝酸银溶液中，经干燥，煅烧后制得组成为 0.03%钯-0.18%银/氧化铝催化剂，称之为催化剂 A，即相当于 US 4,404,124 中催化剂。

#### 实施例 1

将催化剂 A 浸渍在硝酸铋溶液中，经干燥，煅烧后制得 铋/钯比为 4 的钯-银-铋/氧化铝催化剂，称之为催化剂 A-1。

#### 对比例 2

将直径 3mm、比表面  $180\text{m}^2/\text{g}$  的二氧化硅条用硝酸钯和硝酸锌溶液喷洒，经干燥，煅烧后制得组成为 0.025%钯-0.025%锌/二氧化硅催化剂，称之为催化剂 B，相当于 GP 1407434 中催化剂。

#### 对比例 3

将催化剂 B 浸渍在硝酸银溶液中，经干燥，煅烧后制得组成为 0.025%钯-0.112%银-0.025%锌/二氧化硅催化剂，称之为催化剂 B-1。

#### 实施例 2

将催化剂 B-1 浸渍在硝酸铋溶液中，经干燥，煅烧后制得铋/钯比为 3 的钯-银-铋/二氧化硅催化剂，称之为催化剂 B-2。

#### 对比例 4

将商品氧化铝浸渍在氯化钯溶液中，经干燥，煅烧后制得的催化剂含 0.03%钯/氧化铝，称之为催化剂 C、即商品催化剂 BC-037。

#### 实施例 3

将商品催化剂 BC-037 浸渍在硝酸银和硝酸铋溶液中，经干燥，煅烧后制得含银 0.2%的铋/钯比为 7 的钯-银-铋/催化剂，称之为催化剂 C-1。

#### 对比例 5

将商品催化剂 BC-037 浸渍在硝酸银溶液中，经干燥，煅烧后制得组成为 0.03%钯-0.2%银/氧化铝催化剂，称之为催化剂 C-2。



#### 实施例 4

将商品催化剂 BC-037 浸渍在硝酸铋溶液中, 经干燥, 煅烧后制得 铋/钯比为 4 的钯-铋/催化剂, 称之为催化剂 C-3。

#### 对比例 6

将直径为 2.5-4.5mm 的氧化铝球 (比表面  $5-70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 用氯化钯溶液浸渍, 经干燥后, 再用硝酸银溶液浸渍, 经干燥, 煅烧后制得组成为 0.028%钯-0.21%银/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D。

#### 实施例 5~11

将催化剂 D 浸渍在硝酸铋溶液中, 经干燥, 煅烧后制得 铋/钯比为 28 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-1 (实施例 5); 铋/钯比为 9 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-2 (实施例 6); 铋/钯比为 6 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-3 (实施例 7); 铋/钯比为 5 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-4 (实施例 8); 铋/钯比为 3 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-5 (实施例 9); 铋/钯比为 1.5 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-6 (实施例 10); 铋/钯比为 0.3 的钯-银-铋/氧化铝催化剂, 称之为催化剂 D-7 (实施例 11)。

上述的结果见表 1。

选择上述对比例和实施例中的几例, 即对比例 4、实施例 3、对比例 6 和实施例 10 进行加氢反应实验, 反应条件如下:

将 200ml 催化剂装入管式反应器, 催化剂床层上, 下部分填充玻璃珠。用氮气置换、再经还原后, 将来自脱乙烷塔顶的原料气配氢后由上而下通过反应器。氢炔比为 1.3, 反应器入口温度  $30^\circ\text{C}$ , 入口炔烃浓度 1.2mol%, 空速  $6000\text{hr}^{-1}$ 。

在上述条件下, 催化剂 C、C-1、D、D-6 分别反应 250 小时后, 仔细称量收集的绿油量和催化剂的增重量 (即滞留在催化剂上的绿油 and 积碳的总和)。尤其是催化剂的增重量越少, 意味着催化剂的运行周期越长。

上述结果见表 2。

表 1

序号	实施例 编号	催化 剂 编号	载体	主催化剂 Pd %	助催化剂 Bi/Pd	Ag %	乙炔 转化 率%	乙烯 选择 性%
1	对比例 1	A	直径 2.5- 4.5mm 的氧化 铝球	0.03; 硝酸钯		0.18;硝酸银	69	60
2	实施例 1	A-1	同上	同上	4	0.18;硝酸银	90	71
3	对比例 2	B	直径 3mm 的二 氧化硅条	0.025; 硝酸钯		0.025;硝酸锌	33.3	-184
4	对比例 3	B-1	同上	0.025; 硝酸钯		0.025;硝酸锌 0012;硝酸银	38.3	-98
5	实施例 2	B-2	同上	0.025; 硝酸钯	3	0.025;硝酸锌 0012;硝酸银	50.7	18
6	对比例 4	C	氧化铝	0.03; 氯化钯			44.1	-19
7	实施例 3	C-1	同上	同上	7	0.17;硝酸银	98.1	64
8	对比例 5	C-2	同上	同上		0.2;硝酸银	85.4	55
9	实施例 4	C-3	同上	同上	4		93	71
10	对比例 6	D	氧化铝球直径 2.5-4.5mm (比 面 5-70m <sup>2</sup> /g)	0.028 氯化钯		0.21;硝酸银	53	70
11	实施例 5	D-1	同上	同上	28	同上	34	89
12	实施例 6	D-2	同上	同上	9	同上	56.2	79
13	实施例 7	D-3	同上	同上	6	同上	58.1	84
14	实施例 8	D-4	同上	同上	5	同上	63.2	80
15	实施例 9	D-5	同上	同上	3	同上	66.6	85
16	实施例 10	D-6	同上	同上	1.5	同上	73.1	88
17	实施例 11	D-7	同上	同上	0.3	同上	57.2	80

表 2

实施例编号	对比例 4	实施例 3	对比例 6	实施例 10
催化剂编号	C	C-1	D	D-6
反应 250 小时后催 化剂增重 (克)	46.76	11.12	13.66	7.06
反应 250 小时后 绿 油量 (克)	78.6	59.6	55.8	46.4